

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number : 54-151024
(43)Date of publication of application : 27.11.1979

(51)Int.Cl. G03C 1/68
G03F 7/10
// C08F 2/48

(21)Application number : 53-059593 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 18.05.1978 (72)Inventor : KONDO SHUNICHI
MATSUFUJI AKIHIRO
UMEHARA AKIRA
UKAI TOSHINAO

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance sensitivity to a radiation in the region of wavelength of about 200 to 550 nm, and esp. to enable Ar laser beams to be utilized, by using a photopolymerization initiator comprising a specified merocyanine dye and a specified triazine compound in combination.

CONSTITUTION: An addition-polymerizable compound having ethylenically unsaturated double bonds, such as pentaerythritol trimethacrylate, and a merocyanine dye of formulae I, II, and III (X is H, alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, aralkyl, or halogen and R1 and R2 are alkyl, alkenyl, aryl, or aralkyl), and a 2,4,6-substituted-1,3,5-triazine of formula IV (R4, R5, and R6 are alkyl, aryl, or aralkyl, but one of them, or more are mono-, di-, or tri-halogeno-substituted methyl) are combined to form a photopolymerization initiator, and this initiator is dissolved in a proper solvent together with an organic high polymer compatible with the initiator and capable of film forming. In formulae I to IV, all of alkyl and aryl groups may be substituted.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY



⑬日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—151024

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和54年(1979)11月27日

G 03 C 1/68

103 B 1

6791—2H

G 03 F 7/10 //

116 A 415

7267—2H

発明の数 1

C 08 F 2/48

26(3) A 22

6358—4 J

審査請求 未請求

(全 19 頁)

⑭光重合性組成物

⑮特 願 昭53—59593

⑯出 願 昭53(1978)5月18日

⑰発 明 者 近藤俊一

朝霞市大字溝沼105番地 富士

写真フィルム株式会社内

同

松藤明博

朝霞市大字溝沼105番地 富士

写真フィルム株式会社内

⑱発 明 者 梅原明

朝霞市大字溝沼105番地 富士

写真フィルム株式会社内

同

鶴飼利直

朝霞市大字溝沼105番地 富士

写真フィルム株式会社内

⑲出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

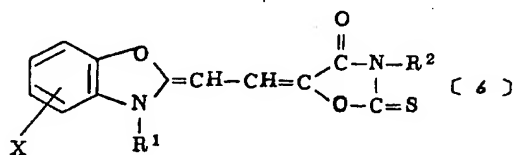
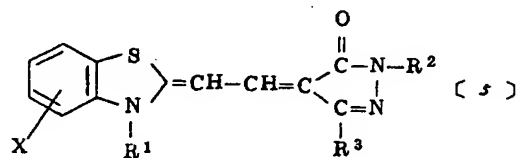
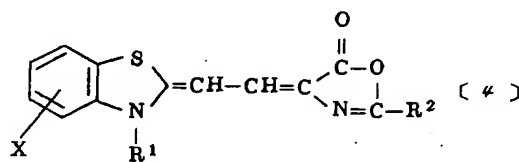
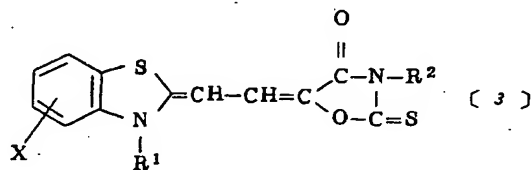
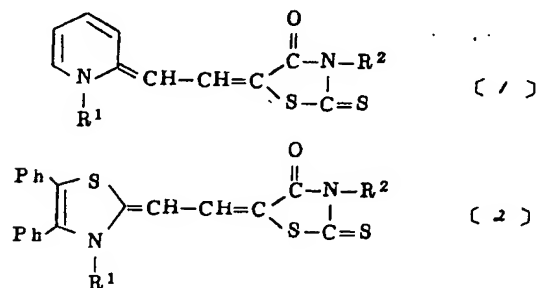
⑳代 理 人 弁理士 深沢敏男 外 1 名

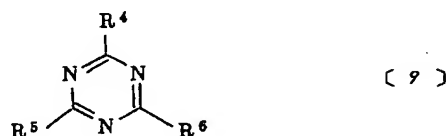
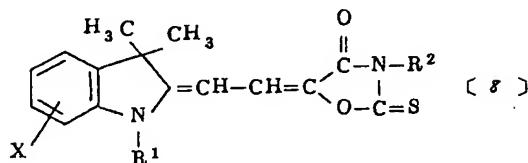
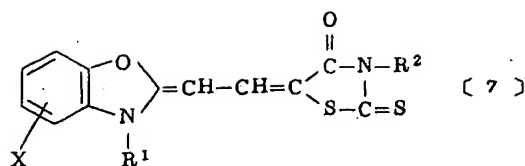
明 細 書

1. 発明の名称 光重合性組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A)エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物、および(B)光重合開始剤を必須の構成成分とする光重合性組成物において、該光重合開始剤が(a)一般式〔1〕ないし〔8〕で表わされるメロシアン色素と(b)一般式〔9〕で表わされる2,4,6-置換-1,3,5-トリアジンとの組合せであることを特徴とする光重合性組成物。





一般式〔3〕ないし〔8〕において、Xは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基又はハロゲン原子を表わす。一般式〔2〕においてPhはフェニル基を表わす。

- 3 -

従来、付加重合しうるエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する化合物（以下においてエチレン性化合物という。）と光重合開始剤、さらに所望により用いられる皮膜形成性を有する有機高分子物質、熱重合防止剤あるいは可塑剤等からなる光重合性組成物を調製し、この光重合性組成物を溶液となし、この光重合性組成物の溶液を支持体上に塗布して光重合性組成物層（感光層）を設けた感光材料をつくり、所望の原稿に基づいて感光層に像露光し、露光部分において重合させて硬化したのち、未硬化部分のみを溶解しうる有機溶剤で処理することにより未硬化部分を溶解除去して硬化部分からなる画像を形成させる方法やあるいは上述したとき感光材料を他の画像支持体（感光材料の支持体が画像支持体のいずれかは透明である。）に圧着して積層体をつくり、透明な支持体側から画像露光し、感光層の露光部分において重合させて感光材料の支持体に対する接着力と画像支持体に対する接着力との大きさに変化を生ぜしめ、未露光部分におけるそれらの大小の

- 5 -

一般式〔1〕ないし〔8〕において、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わし、互いに等しくても異なつてもよい。

一般式〔9〕において、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わし、互いに同じでも異なつてもよいが、それらのうちの少なくとも1つはモノー、ジー又はトリハロゲン置換メチル基を表わす。

(2) さらに㉔バインダーとして皮膜形成性を有し、成分㉔および㉔と相溶性を有する有機高分子物質を含有する特許請求の範囲1に記載の光重合性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光重合性組成物に関するものであり、特に新規な組成の光重合開始剤を含み、たとえばアルゴンレーザー光線に対しても感応しうる光重合性組成物に関するものである。

- 4 -

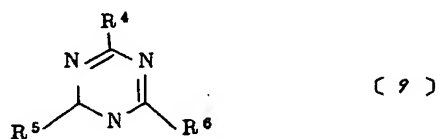
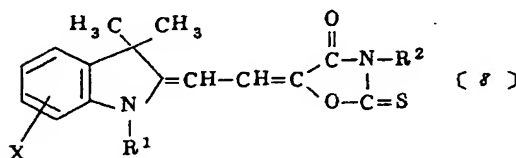
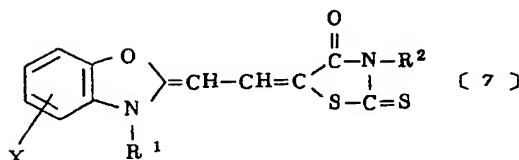
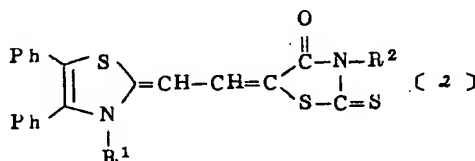
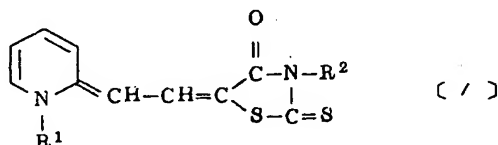
関係とは異なるようにして両支持体を剥離することにより未露光部分の感光層を一方の支持体へ、露光部分の感光層を他方の支持体へ接着したまま分離してそれぞれ感光層による画像を形成させることができることはよく知られている。かかる方法において光重合開始剤としては、ベンジル、ベンゾイン、アントラキノンあるいはミヒラクトンなどが用いられてきた。しかしながらこれらの光重合開始剤を用いた光重合性組成物は、比較的短波長の紫外線には感応するものの長波長の紫外線やたとえばアルゴンレーザーのごとき可視光線にはほとんど感応せず重合開始能力を示さないという問題があつた。というのはこのような画像形成における露光の光源として可視光線を用いることや走査露光が可能な光源、たとえばレーザー光線を使用することができることは画像形成技術としてきわめて望ましいからである。

本発明の目的は従来の光重合性組成物における上記したとき問題点を解決するものである。

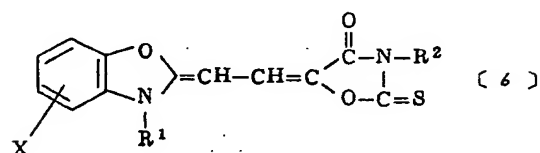
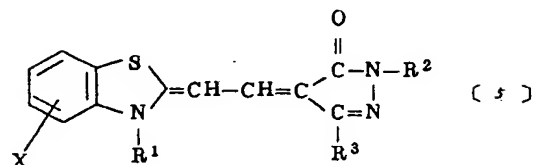
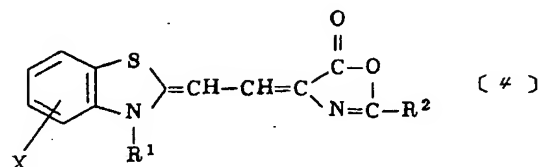
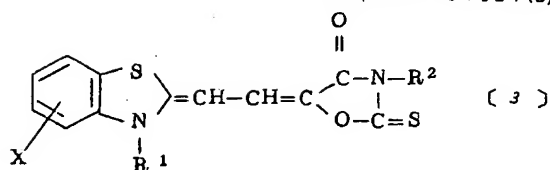
本発明は、

- 6 -

(1) (a) エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物、および(b)光重合開始剤を必須の構成成分とする光重合性組成物において、該光重合開始剤が(a)一般式〔1〕ないし〔8〕で表わされるメロシアニン色素と(b)一般式〔9〕で表わされる2,4,6-置換-1,3,5-トリアジンとの組合せであることを特徴とする光重合性組成物。



一般式〔3〕ないし〔8〕において、Xは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基又はハロゲン原子を表わす。一般式〔2〕においてPhはフェニル基を表わす。一般式〔1〕ないし〔8〕において、R¹、R²



およびR³はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わし、互いに等しくても異なつてもよい。

一般式〔9〕において、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わし、互いに向いても異なつてもよいが、それらのうちの少なくとも1つはモノー、ジー又はトリハロゲン置換メチル基を表わす。

ならびに、

(2) さらに(c)バインダーとして皮膜形成能を有し、成分(a)および(b)と相溶性を有する有機高分子物質を含有する(1)に記載の光重合性組成物である。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物に第一の必須成分として含まれるエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物(以下、エチレン性化合物という。)は、光重合性組成物が活性光で照射されたときに、第二の必須成分である光重合開始剤(混合物)の光分解生成物の作用に

より、付加重合して、線状または網状構造の高分子量の高重合物質に変化し、光重合性組成物の硬度を増大し、その有機及び／又は無機溶媒に対する溶解度を著しく減少させるか又はそれを実質的に不溶化する成分である。

エチレン性化合物は、その分子の化学構造中に少なくとも1個の付加重合しうるエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であつて、モノマー、プレポリマー、すなわち二量体、三量体、四量体およびオリゴマー（分子量約1万以下の重合物又は重縮合物を意味する。）、それらの混合物、ならびにそれらの低重合度の共重合体などを包含する。エチレン性化合物の例としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸塩、不飽和カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物（以下、脂肪族ポリオールという。）または芳香族ポリヒドロキシ化合物（以下、多価フェノールという。）とのエステル、2価以上の多価カルボン酸と2価以上のポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸からエステル反応により得られるオリゴエステルをあげ

- / 1 -

ル、プロピレンジオール、プロピレングリコール等の二価アルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール類、およびそれらの多量体、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、トリペンタエリトリール、他の多量体ペンタエリトリール等の四価以上のアルコール類、ソルビトール、d-マンニトール等の糖類、ジヒドロキシマレイン酸等のジヒドロキシカルボン酸類がある。多価フェノールとしては、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、フロログルシノール、ピロガロール等がある。脂肪族ポリオールと不飽和カルボン酸とのエステルの具体例としてはアクリル酸エステルとして、ジアクリル酸エチレングリコールエステル、トリアクリル酸トリエチレングリコールエステル、ジアクリル酸1,3-ブタンジオールエステル、ジアクリル酸テトラメチレングリコールエステル、ジアクリル酸プロピレングリコールエステル、トリアクリル酸トリメチロールプロパンエステル、トリアクリル酸トリメチロールエタンエステル、

- / 3 -

ることができる。

エチレン性化合物は、光重合性組成物を常温（約10℃から約40℃までの範囲）で実質的に非流動性の組成物として用いる場合には、その大気圧下における沸点が約100℃以上のものを用いることができる。しかし、光重合性組成物を常温で流動性の組成物として用いる場合には、エチレン性化合物の大気圧下における沸点が約30℃以上、好ましくは約40℃から約100℃までの温度範囲のものを用いることができる。

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸がある。不飽和カルボン酸の塩としては、前述の不飽和カルボン酸のナトリウム塩およびカリウム塩がある。

前述の脂肪族ポリオールとしてはエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,10-デカンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオー

- / 2 -

ジアクリル酸テトラエチレングリコールエステル、ジアクリル酸ペンタエリトリールエステル、トリアクリル酸ペンタエリトリールエステル、テトラアクリル酸ペンタエリトリールエステル、ジアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、トリアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、テトラアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、ペンタアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、ヘキサアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、オクタアクリル酸トリペンタエリトリールエステル、テトラアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、ペンタアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、ヘキサアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、オクタアクリル酸トリペンタエリトリールエステル、トリアクリル酸ソルビトールエステル、テトラアクリル酸ソルビトールエステル、ペンタアクリル酸ソルビトールエステル、ヘキサアクリル酸ソルビトールエステル、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。メタアクリル酸エステルとして、ジメ

- / 4 -

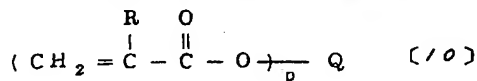
タアクリル酸テトラメチレングリコールエステル、ジメタアクリル酸トリエチレングリコールエステル、トリメタアクリル酸トリメチロールプロパンエステル、トリメタアクリル酸トリメチロールエタンエステル、ジメタアクリル酸ペンタエリトリールエステル、トリメタアクリル酸ペンタエリトリールエステル、ジメタアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、ジメタアクリル酸ペンタエリトリールエステル、トリメタアクリル酸ペンタエリトリールエステル、ジメタアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、テトラメタアクリル酸ジペンタエリトリールエステル、オクタメタアクリル酸トリペンタエリトリールエステル、ジメタアクリル酸エチレングリコールエステル、ジメタアクリル酸ノルブタンジオールエステル、ジメタアクリル酸テトラメチレングリコールエステル、テトラメタアクリル酸ソルビトールエステル等がある。イタコン酸エステルとしてはジイタコン酸エチレングリコールエステル、ジイタコン酸プロピレングリコールエステル、ジ

- 15 -

マレイン酸ペンタエリトリールエステル、テトラマレイン酸ソルビトールエステル等がある。さらに前述のエステルの混合物もあげることができる。

前述のオリゴエステルの例としては、オリゴエステルアクリレートおよびオリゴエステルメタアクリレート（以下、この両者又はいずれか一方をあらわすのに、単にオリゴエステル（メタ）アクリレートという。）をあげることができる。

オリゴエステル（メタ）アクリレートは、アクリル酸又はメタアクリル酸、多価カルボン酸およびポリオールのエステル化反応によつて得られる反応生成物で、推定される構造式は一般式(10)



で表わされる化合物であり、ここでRは水素原子又はメチル基を表わし、Qは多価アルコールと多価カルボン酸から成る、少くとも1つのエステル結合を含むエステル残基を表わし、pは1乃至6

- 17 -

イタコン酸ノルブタンジオールエステル、ジイタコン酸ノルブタンジオールエステル、ジイタコン酸テトラメチレングリコールエステル、ジイタコン酸ペンタエリトリールエステル、トリイタコン酸ジペンタエリトリールエステル、ペンタイタコン酸ジペンタエリトリールエステル、ヘキサイタコン酸ジペンタエリトリールエステル、テトライタコン酸ソルビトールエステル等がある。クロトン酸エステルとしてはジクロトン酸エチレングリコールエステル、ジクロトン酸プロピレングリコールエステル、ジクロトン酸テトラメチレングリコールエステル、ジクロトン酸ペンタエリトリールエステル、テトラクロトン酸ソルビトールエステル等がある。イソクロトン酸エステルとして、ジイソクロトン酸エチレングリコールエステル、ジイソクロトン酸ペンタエリトリールエステル、テトライソクロトン酸ソルビトールエステル等がある。マレイン酸エステルとして、ジマレイン酸エチレングリコールエステル、ジマレイン酸トリエチレングリコールエ

- 16 -

の整数である。

エステル残基Qを構成するポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、ペンタエリトリール、ソルビトールなどのポリオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、デカエチレングリコール、テトラデカエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテル型ポリオールがある。

一方、エステル残基Qを構成する多価カルボン酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、テナラブムフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、レゾルシノー

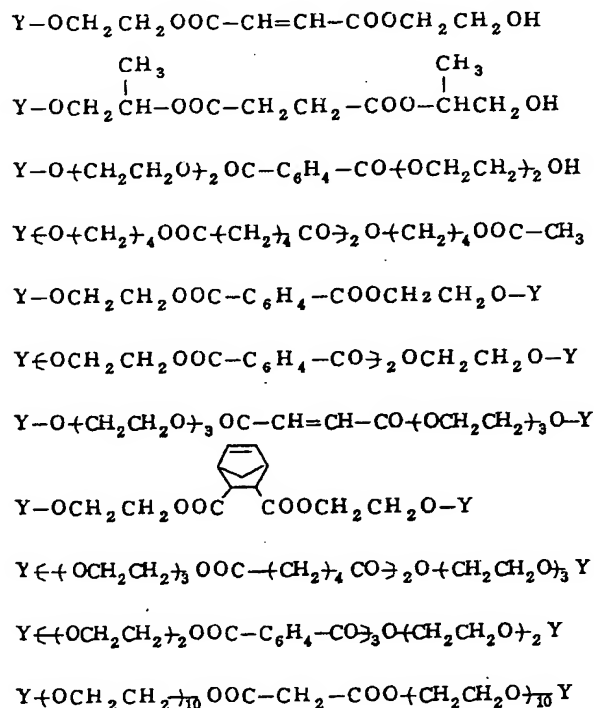
- 18 -

酢酸、ビスフェノールAジ酢酸等の芳香族多価カルボン酸、マレイン酸、フマル酸、ハイミツク酸、イタコン酸等の不飽和脂肪族多価カルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の飽和脂肪族多価カルボン酸などがある。

エステル残基Qは、上記の如きポリオールと多価カルボン酸のそれぞれ一種類づつから構成されているもの、及びそれらの一方が又は両方が二種以上のものから構成されているものが含まれる。またポリオールと多価カルボン酸がエステル残基Q中に、1分子づつ含まれているもの、及びそれらの一方が又は両方が2分子以上含まれているものが含まれる。即ちエステル結合がQ中に少なくとも一つ含まれていなければならないものも使用できる。また、Q中に水酸基がのこっているもの、或いはこれが一価カルボン酸とエステルを形成しているか又はメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基で置換されているものも含まれる。またQ中に

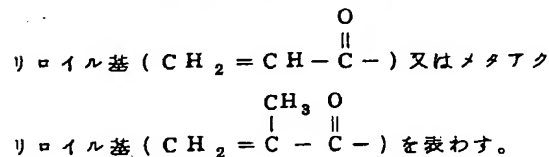
- 19 -

第1表 オリゴエステル(メタ)アクリレート

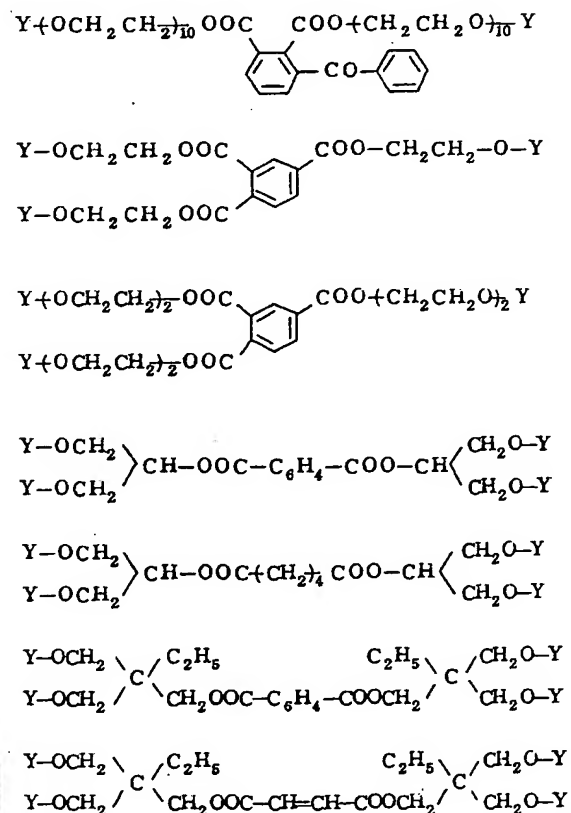


- 2 / -

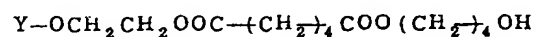
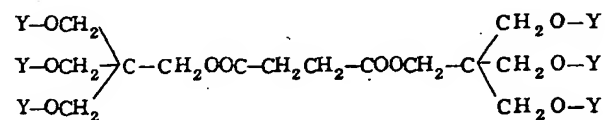
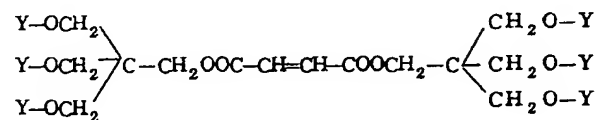
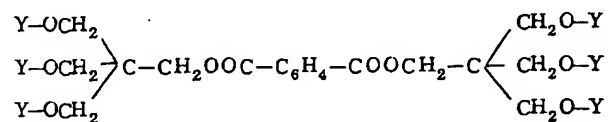
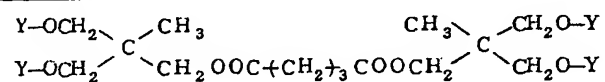
カルボン酸がのこっているものでもよい、一般式(10)中のPの数及びQ中に含まれるエステル結合の数はふつう1~6個の範囲である。Pの値が2以上の時、一つのポリエステル(メタ)アクリレート分子中に、アクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかのみを含むものを用いてもよいが、または、一つの分子中にアクリロイル基とメタクリロイル基を任意の割合で含むものでもよい。オリゴエステル(メタ)アクリレートの具体例の推定構造式を第1表に掲げる。この他に特開昭47-9676号(米国特許第3,732,107号に対応する。)明細書に記載されている不飽和エステル類等もオリゴエステルの例としてあげることができる。第1表において構造式中Yはアク



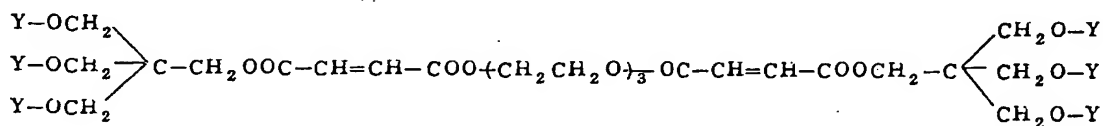
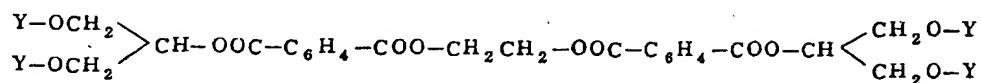
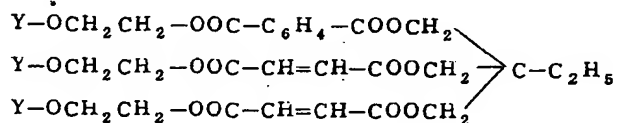
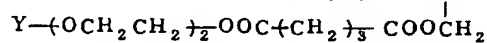
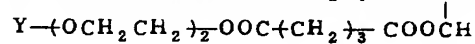
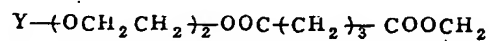
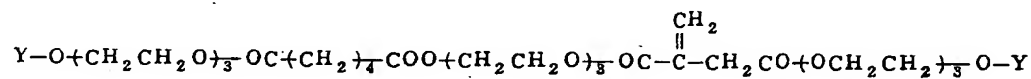
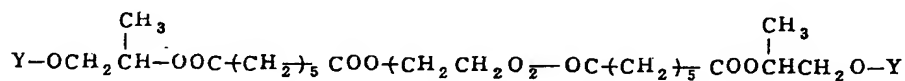
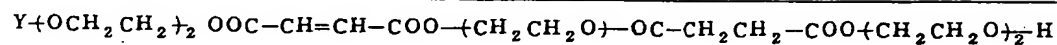
- 20 -



- 22 -



- 2 3 -



- 2 4 -

-121-

- 2 5 -

次に本発明の光重合性組成物において著しい特徴をなす光重合開始剤について説明する。光重合開始剤は活性光照射により分散してラジカルを発生し、そのラジカルが光重合性組成物中のエチレン性化合物と反応してエチレン性化合物の付加重合を開始させる作用を奏する成分である。

成分(a)の一般式〔/〕ないし〔δ〕で表わされるメロシアン色素の置換基Xは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基又はハロゲン原子を表わす。

アルキル基としては炭素原子数が1から18までの直線状、分岐状および環状のアルキル基をあげることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、sec-ブチル基、ネオペンチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、シ

- 26 -

タデシル基、クロシクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシペンチル基、10-ヒドロキシデシル基、2-ヒドロキシオクタデシル基、2-(ヒドロキシメチル)エチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、3-ヒドロキシ-2-ノルボルニル基をあげることができる。

アルコキシ基としては炭素原子数1から10までの直線状、分岐状および環状のアルキル基をあげることができ、好ましくは炭素原子数1から4までの直線状および分岐状のアルキル基をあげることができる。その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、イソプロポキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、イソペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、2-ノルボルニルオキシ基をあげることができる。

アリール基としては、1個のベンゼン環の残基(フェニル基)、2個および3個の縮合ベンゼン

- 28 -

クロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-ノルボルニル基をあげることができる。これらのうちでは、炭素原子数1から10までの直線状、分岐状のアルキル基ならびに炭素原子数6から10までの環状のアルキル基が好ましい。最も好ましいのは炭素原子数1から4までの直線状および分岐状のアルキル基である。

置換アルキル基の置換基としてはハロゲン原子(弗素、塩素、臭素、沃素)およびヒドロキシル基をあげることができ、一方アルキル基としては前述の炭素原子数1から18までのアルキル基を、好ましくは同じく1から10までの直線状、分岐状のアルキル基ならびに炭素原子数6から10までの環状のアルキル基を、最も好ましくは炭素原子数1から4までの直線状および分岐状のアルキル基をあげることができる。その具体例としては、クロロメチル基、ブromoメチル基、2-クロロエチル基、2,2,2-トリクロロエチル基、2-クロロペンチル基、1-(クロロメチル)プロピル基、10-ブromoデシル基、18-メチルオク

- 27 -

タデシル基(ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基)、2個のベンゼン環集合系の残基(ビフェニル基)ならびにベンゼン環と3員不飽和環との縮合系の残基(インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基)をあげることができる。

置換アリール基としては、前述のアリール基の環形成炭素原子にハロゲン原子(弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、アミノ基、置換アミノ基(モノアルキル置換アミノ基(アルキル基の例、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、isoペンチル基)、ジアルキルアミノ基(アルキル基の例はモノアルキル置換アミンの例と同じ)、モノアシルアミノ基(アシル基の例、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル(butyryl)基、イソブチリル基、バレリル(valeryl)基)、シアノ基、アルキル基(炭素原子数が1から18までの直線状、分岐状および環状のアルキル基、好ましくは炭素原子数1から10までの直線状、分岐状および環状のアルキル基、最も好ましくは炭

- 29 -

炭素原子数1から4までの直線状および分岐状のアルキル基、これらの具体例はすでに上に述べた。)、ハロゲンアルキル基(例、クロロメチル基、2-クロロメチル基、3-クロロペンチル基、トリフルオロメチル基)、アルコキシ基(アルキル基の例、メチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソペンチル基、2-メチルブチル基、sec-ブチル基)、アリールオキシ基(アリール基の例、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基)、アルコキシカルボニル基(アルキル基の例、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基)、アシルオキシ基(アシル基の例はモノアシルアミノ基の例と同じ)、アルコキシスルホニル基(アルキル基の例はアルコキシ基のアルキル基の例と同じ)等の置換基が1個又は2個以上の同じ置換基あるいは互いに異なる置換基が置換した残基をあげることができる。これらのアリール基および置換アリール基の具体例としては、フェニル基、クロロフェニル基、アミノフェニル基、(メチルアミノ)フェニル基、

- 30 -

シ基をあげることができ、このうちでフェノキシ基が好ましい。

アラルキル基としては炭素原子数1から10まで、好ましくは同じく1から6までの直線状、分岐状又は環状のアルキル基にフェニル基又はナフチル基が置換した残基をあげることができ、その具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、3-フェニルヘキシル基、10-フェニルデシル基、4-フェニルシクロヘキシル基、1-ナフチルメチル基、2-(1-ナフチル)エチル基、2-ナフチルメチル基をあげることができる。

ハロゲン原子としては弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子をあげることができ、これらのうちでは弗素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。

次に一般式〔1〕ないし〔8〕で表わされるメロシアン色素の置換基 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、アリール基、置換アリール基又はアラル

- 32 -

(エチルアミノ)フェニル基、(ジメチルアミノ)フェニル基、アセチルアミノフェニル基、トリル基、エチルフェニル基、(クロロメチル)フェニル基、アセチルフェニル基、フェノキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、アセトキシフェニル基、メトキシスルホニルフェニル基、ナフチル基、2-アミノ-1-ナフチル基、1-ジメチルアミノ-2-ナフチル基、クロロナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、ビフェニル基、クロロビフェニル基、アミノビフェニル基、メチルビフェニル基、アセナフテニル基をあげることができる。これらのうちではフェニル基および上述の置換基が1個又は2個以上の同じかあるいは互いに異なる上述の置換基が2個以上置換したフェニル基が好ましい。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-ビフェニルオキシ基、3-ビフェニルオキシ

- 31 -

キル基を表わし、アルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基の場合には、前述の置換基Xがアルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基の場合と同じ意義を表わす。

置換アルキル基の置換基としてはハロゲン原子(弗素、塩素、臭素、沃素)、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アルコキシ基(アルキル基は前述の置換基Xがアルキル基である場合と同じ意義を表わす。)、アルコキシカルボニル基(アルキル基は前述の置換基Xがアルキル基である場合と同じ意義を表わす。)、ジアルキルアミノ基(アルキル基は前述の置換基Xがアルキル基である場合と同じ意義を表わし、2個のアルキル基は同じでも異なつてもよい。)、テトラヒドロフリル基、オキサニル基(又はテトラヒドロピラニル基)又はジオキサニル基を表わし、これらの置換基が1個のみ又は2個(同じ置換基でも異なる置換基でもよい。)がアルキル基に結合した置換アルキル基を表わす。置換アルキル基の具体例としては、前述の置換基Xが置換アルキル基を

- 33 -

表わす場合の具体例の他に、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、3-メトキシプロピル基、エトキシメチル基、ジメトキシメチル基、2,2-ジメトキシエチル基、2,2-ジエトキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、プロポキシカルボニルメチル基、2-(メトキシカルボニル)エチル基、2-(エトキシカルボニル)エチル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、メチルエチルアミノ基、2-テトラヒドロフリル基、2-オキサニル基、4-オキサニル基、ジオキサニル基をあげることができる。

アルケニル基としては炭素原子数2から4までの直線状又は分岐状のアルケニル基を表わし、その具体例としてはビニル基、アリル基、ノ-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプロペニル基をあげることができる。一般式

-34-

チル-4-オキソ-2-チオキソオキサゾリジン(m.p. 237°C)、(a-4)4-[(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-2-フエニル-5(4)-オキサゾロン(m.p. 203°C)、(a-5)4-[(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-1-フエニル-3-メチル-ピラゾロン(m.p. 246°C)、(a-6)5-[(3'-エチル-2'-ベンゾオキサゾリリデン)エチリデン]-3-エチル-4-オキソ-2-チオキソオキサゾリジン(m.p. 265°C)、(a-7)5-[(3'-エチル-2'-ベンゾオキサゾリリデン)エチリデン]-3-エチルローダニン(m.p. 227°C)、(a-8)5-[(3',3'-ジメチル-2'-インドリニリデン)エチリデン]-3-エチル-4-オキソ-2-チオキソオキサゾリジン(m.p. 171°C)などをあげることができる。

成分(b)の一般式〔9〕で表わされる2,4,6-置換-1,3,5-トリアジンの置換基R⁴、

-36-

〔1〕ないし〔8〕で表わされるメロシアン色素は「Journal of American Chemical Society」誌第73巻第5326~5332頁(1951年)(L.G.S. Brooker, G.H. Keyes, R.H. Sprague, R.H. Van Dyke, E. Van Lare, G. Van Zandt, F.L. Whiteの「Studies in the Cyanine Dye Series. X I. The Merocyanines」と題する論文)に記載の方法に従い合成することができる。又日本感光色素研究所から入手することができる。

一般式〔1〕ないし〔8〕で表わされるメロシアン色素の具体例としては、(a-1)5-[(1'-エチル-2'-ピリジリデン)エチリデン]-3-エチルローダニン(m.p. 133°C)、(a-2)5-[(3'-エチル-4',5'-ジフエニル-2'-チアゾリリデン)エチリデン]-3-エチルローダニン(m.p. 239°C)、(a-3)5-[(3'-エチル-2'-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン]-3-エ

-35-

R⁵およびR⁶はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わし、互いに同じでも異なつてもよいが、それらのうちの少なくとも1つはモノ-、ジ-又はトリハロゲン置換メチル基を表わす。ここでR⁴、R⁵およびR⁶がそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わす場合には、それぞれ前述の置換基Xがアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わす場合と同じ意義を表わす。モノ-、ジ-又はトリハロゲン置換メチル基は、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジヨードメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基又はトリヨードメチル基を意味する。

一般式〔9〕で表わされる2,4,6-置換-1,3,5-トリアジンは「Journal of American Chemical Society」誌第72巻第3527~3528頁(1950年)(T.

-37-

R. Norton の「A New Synthesis⁵ of Ethyl Trifluoroacetate」と題する論文)、同誌第74巻第5633~5636頁(1952年)(T. L. Cairns, A. W. Larchar, B. C. McKusick の「The Trimerization of Nitriles at High Pressures」と題する論文)および「Justus Liebigs Annalen der Chemie」誌第577巻第77~95頁(1952年)(Ch. Grundmann, G. Weisse, S. Seide の「Über Triazine, III Über den Mechanismus der Polymerisation von Nitrilen zu 1, 3, 5-Triazinen」と題する論文)に記載の方法に従い合成することができる。

一般式〔9〕で表わされる2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジンの具体例としては、(b-1)2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-2)2, 4, 6-トリリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-3)2-メチル-4, 6-

-38-

本発明の光重合性組成物に含まれ、その特徴となる光重合開始剤は、前述のとおり成分である化合物(a)および(b)の組合せであるが、本発明の効果が特に顕著に発揮される組合せの重量比は、いずれの組合せにおいても、化合物(a)対(b)の比が約1:10から約10:1までの範囲にあり、好ましくは約1:5から約5:1までの範囲である。

本発明の光重合性組成物においては、成分④のエチレン性化合物に対して成分⑤の光重合開始剤を重量比で約0.1%から約20%まで、好ましくは約0.2%から約10%までの範囲で含有することができる。

本発明の光重合性組成物は前述のエチレン性化合物と光重合開始剤を必須の構成成分とする混合物である。しかし光重合性組成物に強い皮膜形成能を付与する場合、エチレン性化合物の沸点が低く常温(約10°Cから約40°Cまでの範囲の温度)でエチレン性化合物と光重合開始剤との混合物が液状である場合に、この混合物に皮膜形成能を付与する場合、又は光重合性組成物の粘度を

-40-

ービス(トリブロモメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-4)2, 4, 6-トリリス(トリブロモメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-5)2, 4, 6-トリリス(ジクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-6)2, 4, 6-トリリス(ジブロモメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-7)2, 4, 6-トリリス(ブロモメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-8)2, 4, 6-トリリス(クロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-9)2-フエニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-10)2-(p-メトキシフエニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-11)2-フエニル-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-12)2-(p-クロロフエニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(b-13)2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンをあげることができる。

-39-

増大させる場合などには、前述のエチレン性化合物および光重合開始剤と相溶性があり、かつ皮膜形成能を有する有機高分子物質をバインダーとして光重合性組成物中に含有させることができる。

特に後述するとき剥離現象を行なうための感光材料、あるいは液体による現象を行なうための感光材料のごとく、感光材料上にレジスト(肉厚の)画像をつくる目的に用いる光重合性組成物中には皮膜形成能を有する有機高分子物質(バインダー)を併用することが好ましい。バインダーとしてはエチレン性化合物および光重合開始剤と相溶性のある有機高分子物質である限りどれを使用してもさしつかえないが、望ましくは剥離現象、水現象あるいは弱アルカリ水現象を可能とする様な高分子物質を選択すべきである。すなわち、有機高分子物質は単なる該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく現象液として用いられる水、弱アルカリ水、あるいは有機溶剤の種類に応じてそれに対する親和性が必要である。たとえば水可溶性有機高分子物質を用いると水現象が可能になる。こ

-41-

の様な有機高分子物質としては側鎖にカルボキシル基を有する付加重合体、たとえばメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、マレイン酸共重合体、クロトン酸共重合体等があり、又同様に側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他水酸基を有する付加重合体には環状酸無水物を付加させたもの等が有用である。この他に水溶性有機高分子重合体としてポリビニルピロリドンやポリエチレンオキシド等が有用である。また露光後の硬化部分の皮膜の強度をあげるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテルなども有用である。これらの有機高分子物質は全組成(後述の溶媒を除外する。)中に任意な量を混和させることができるが、90重量%を超えることは形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。また剥離現象しうる光重合性組成物に用いられる線状有機高分子物質は塩素化ポリエチレン、

- 42 -

チレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリアミド(6-ナイロン、6,6-ナイロン等)、ポリ-1,3-ブタジエン、ポリイソブレン、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、塩化ゴム、ポリクロロブレン、塩化ゴム、エチルセルロース、アセチルセルロース、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、スチレン-ブタジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどのホモポリマー又は共重合物がある。共重合物の場合、その成分モノマーの含有比は、広範囲の値をとりうるが、一般には、少数モノマー成分がモル比で10%以上50%以下の範囲のものが好適である。またこれら以外の熱可塑性の高分子物質であつても、前記の条件を満たすものであれば、本発明に用いることができる。

上記の有機高分子物質のうち、本発明の光重合性組成物とともに好適に用いられるものとしては、塩素化ポリエチレン(塩素含有量約60重量%から約75重量%までの範囲)、塩素化ポリプロピ

- 44 -

レン(塩素含有量約60重量%から約75重量%までの範囲)、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル(アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基など)、アクリル酸アルキルエステル(アルキル基は向上)とアクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、ブタジエン等のモノマーの少くとも一種との共重合物、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合物、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合物、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルと塩化ビニルの共重合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルとスチレンの共重合物、アクリロニトリルとブタジエン及びスチレンとの共重合物、ポリビニルアルキルエーテル(アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基等)、ポリメチルビニルケトン、ポリエチルビニルケトン、ポリエ

- 43 -

レン(塩素含有量約60重量%から約75重量%までの範囲)、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合物(塩化ビニルのモル含量率20~80%)、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合物(アクリロニトリルのモル含量率10~30%)、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合物(アクリロニトリルのモル含量率10~30%)、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、エチルセルロース、アセチルセルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合物、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、塩化ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンなどである。

これらの有機高分子物質は、単独で用いてもよいが、塗布液の調合から、塗布、乾燥に至る製造工程中に脱混合を起さない程度に相溶性が良い高分子物質を、適当な比で二種以上混合して用いることができる。

前述の有機高分子物質は、本発明の光重合性組

- 45 -

(露光前)の経時安定性を向上させる機能を有する。

着色剤としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料などの顔料や、メチレンブルー、クリスタルバイオレット、ローダミンB、フクシン、オーラミン、アゾ系染料、アントラキノン系染料などの染料があるが、使用される着色剤が光重合開始剤の吸収波長の光を吸収しないものが好ましい。かかる着色剤は、エチレン性化合物とバインダーとの合計量/100重量部に対して顔料の場合は0.1重量部から30重量部、染料の場合は0.01重量部から10重量部、好ましくは0.1重量部から3重量部の範囲含有させるのが好ましい。上述の着色剤を含有させる場合には、着色剤の補助物質としてステアリン酸ジクロロメチルおよびその他の塩素化脂肪酸などを用いることが好ましく、その量は、着色剤に対して重量比で約0.5%から約5%までの範囲で用いることができる。しかし光重合性組成物中に可塑剤が含有される場合

- 47 -

成物中にバインダーとして含有させた場合、その種類によつて良好な画像を与える範囲が変化するが、一般には重量比でエチレン性化合物の量の約10%から約500%まで、好ましくは約20%から約200%までの範囲である。

本発明の光重合性組成物には、必要に応じて公知の熱重合防止剤、可塑剤、着色剤、表面平滑剤、表面保護剤などの添加剤を加えることができる。

熱重合防止剤の具体例としては、例えばp-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル若しくはアリール置換ヒドロキノン、1-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン、クロラニール、ナフチルアミン、β-ナフトール、2,6-ジ-1-ブチル-p-クレゾール、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トリイジンなどがある。これらの熱重合防止剤は前述のエチレン性化合物に対して重量比で約0.01%から約5%までの範囲で、好ましくは約0.1%から約3%までの範囲で含有させることができる。熱重合防止剤は本発明の光重合性組成物の使用前

- 46 -

には着色剤の補助物質は不要である。可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジアリルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステルなどのグリコールエステル類、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどの磷酸エステル類、ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレエートなどの脂肪族二塩基酸エステル類、くえん酸トリエチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチルなどがある。表面平滑剤としては、ラノリン、パラフィン

- 48 -

ワックス、天然ワックスなどがある。表面保護剤は、光重合性組成物との相溶性に乏しく、従つて溶媒除去時に光重合性組成物層の表面に全面に層上に又は不連続な島状又は粒子状に析出し、それにより光重合性組成物層の表面を保護し、又はさらに空気中の酸素による重合抑制作用を防止する機能を果す物質である。表面保護剤としては、ポリステレン、炭素原子数12以上の脂肪族カルボン酸、そのアミドがある。炭素原子数12以上の脂肪族カルボン酸の例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸をあげることができ、炭素原子数12以上の脂肪酸アミドの具体例としては、前述の脂肪酸のアミドをあげることができる。

上述の種々の添加剤は光重合性組成物の全重量(後述の溶媒を除外する。)に対して3重量%まで、好ましくは1重量%までの範囲で用いることができる。

- 49 -

本発明の光重合性組成物は溶剤に溶解して光重合性組成物溶液にして、これを支持体上に公知の方法により塗布し、溶剤を除去（乾燥）して、光重合性感光材料として用いるのが、最も一般的に本発明の光重合性組成物の用い方である。

溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンなどの如きケトン類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、蟻酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチルなどの如きエステル類、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼンなどの如き芳香族炭化水素、例えば四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、 $1,1,1$ -トリクロロエタン、モノクロロベンゼン、クロルナフタリンなどの如きハロゲン化炭化水素、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの如きエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチ

- 50 -

レン、ポリプロピレン、ナイロン（6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,10-ナイロン等）、ポリ塩化ビニル-塩化ビニル-酢酸ビニル共重合物、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合物、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合物、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタアクリル酸メチルをあげることができる。また、上述の物質の薄板を2つ以上堅固に積層したもの、例えば、サマット、鉄-アルミニウム積層板、鉄-銅-アルミニウム積層板、鉄-クロム-銅積層板、表面にポリエチレンをコーティングした紙、表面にセルローストリアセタートをコーティングした紙、表面を陽極酸化して表面に酸化アルミニウム層を形成させたアルミニウム板、公知の方法で表面に酸化クロム層を形成させたクロム板、酸化錫の層を表面に設けたガラス板、酸化インジウムの層を表面に設けた酸化珪素の板を支持体として用いることもできる。

これらの支持体は感光性画像形成材料の目的に応じて透明なもの、不透明なものを選択をする。透

- 52 -

ルスルホキシドなどがある。

本発明の光重合性組成物を適当な形態（例えば前述の溶液）で適用するための支持体としては、著しい寸法変化をおこさない平面状の物質や他の形状の物質がある。平面状の物質の例としては、ガラス、酸化珪素、セラミックス、紙、金属、例えば、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、銅、鉄、クロム、ニッケル、銀、金、白金、パラジウム、アルミニウムを主成分とする合金、亜鉛を主成分とする合金、マグネシウムを主成分とする合金、銅-亜鉛合金、鉄-ニッケル-クロム合金、銅を主成分とする合金、金属化合物、例えば酸化アルミニウム、酸化錫（ SnO_2 ）、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、ポリマー、例えば、再生セルロース、セルロースニトラート、セルロースジアセタート、セルローストリアセタート、セルロースアセタートブチラート、セルロースアセタートプロピオナート、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタラート、ポリエチレンイソフタラート、ビスフェノールAのポリカルボナート、ポリエチ

- 51 -

明な場合にも無色透明なものだけでなく、「J. SMPTE」誌、第67巻第296頁（1958年）などに記載されているように染料や顔料を添加して着色透明にしたものを用いることができる。不透明支持体の場合にも紙や金属のごとく本来不透明なもの、他に、透明な材料に染料や酸化チタン等の顔料を加えたもの、特公昭47-19068号に記載されている方法で表面処理したプラスチックフィルムおよびカーボンブラック等を加えて完全に遮光性とした紙、プラスチックフィルム等を用いることもできる。また表面に砂目立て、電解エッチング、陽極酸化、化学エッチング等の処理により微細な凹陥を設けた支持体、および表面をコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等の予備処理した支持体を用いることもできる。さらにまたガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、種々の金属繊維、金属ウイスキー等の補強剤を混入して強度を増大させたプラスチック支持体を用いることもできる。

支持体はその表面に必要な応じて結合を容易に

- 53 -

する為に必要な他の塗布層或いはハレーション防止層、紫外線吸収層、可視光線吸収層を設けても良い。

又、本発明の組成物は酸素による感度の低下を防止する意味から、米国特許第3060026号明細書中に記載されている如き真空焼粋を用いて露光を行なうか、除去することのできる透明カバーを設けるか、或いは特公昭40-17828号公報に記載されているように感光層の上に酸素の透過性の小さい被覆層を設けることができる。

本発明の光重合性組成物が光重合し硬化・乾燥する速度を決定する要因には、支持体、とくにその表面の性質、組成物中の特定成分、光重合開始剤の全光重合性組成物中の含量、光重合性組成物の層の厚さ、光源の性質（照射スペクトルの特性）、強度、酸素の有無ならびに周囲の気温等が含まれる。光の照射は、各種方法の中の任意の一つあるいはそれらを組合わせて行なつてもよい。例えば組成物は、それが有効な露光量を与える限り、どんな光源と型のものから得られる活性光線

- 34 -

耐摩耗性及び耐化学薬品性を示し、またすぐれたインク受容性、親水-疎水平衡、しみ解消性、初期ローラーアップ性（実用しうる印刷物を印刷できるまでの印刷回数）等を有し、特にあらかじめ感光性を付与した平版印刷用の刷版材料およびフォトレジスト等の用途に適性を持つている。本組成物はまた印刷インク；金属箔、フィルム、紙類、織物類等の接着剤；金属、プラスチック、紙、木材、金属箔、織物、ガラス、厚紙、製面用厚紙等に用いる光硬化性の塗料ならびに道路、駐車場および空港等の標識その他に用いることができることはいうまでもない。

本発明の組成物を例えば印刷インクのビヒクルとして使用する時は、既知量の染料で着色すると同時に各種公知の有機顔料、例えば、モリブデートオレンジ、チタン白、クロムイエロー、フタロシアニンブルーおよびカーボンブラック等で着色することができる。またビヒクルの使用可能量は、組成物全重量の約20%から99.9%までの範囲、着色剤の重量は約0.1%から80%までの

- 35 -

に曝露されてもよい。というのは本発明の光重合性組成物は一般にその波長が約180nmから約600nmまでの範囲の紫外光および可視光の領域において最大感度を示すからである。しかし本発明の組成物は真空紫外線（波長約1nmから約190nmまでの範囲の紫外線）、X線、 γ 線の範囲の短波長の電磁波および電子線、中性子線および α 線等の粒子線にも感度を有しているため、それらも画像露光に利用することができる。紫外線および可視光線領域の適当な光源の例としては、カーボンアークランプ、水銀蒸気ランプ、キセノンランプ、蛍光ランプ、アルゴングロー放電管、写真用フラッドランプおよびヴアン・デ・グラーフ加速器などがある。

光照射（画像露光）時間は、有効な光量を与えるに充分な程度でなくてはならない。光照射は任意の有利な温度で行なつてもよいが、実用上の理由から室温すなわち10°Cから40°Cまでの範囲で行なうのが最適である。光によつて硬化された本発明の組成物は乾燥しており弾力があり、

- 35 -

範囲で用いることができる。印刷材料には、紙、粘土被覆紙および製面用厚紙も含まれる。

本発明の組成物はさらに天然繊維および合成繊維の織物類の処理に適しており、例えば布地印刷インク用ビヒクル、あるいは防水性、耐油性、耐汚れ性、耐折り目性等を与えるための織物類の特殊処理に用いるビヒクルの中に使用することができる。

本発明の組成物を接着剤として使う場合は、接着される基質の少なくとも一つは、紫外線または可視光に対して透明でなくてはならない。本発明の組成物を用いて基質を接着してえられる積層物の代表的な例としては、重合体を被覆したセロファン、たとえばポリプロピレンを被覆したセロファンなど、アルミニウムまたは銅などの金属にポリエチレンテレフタレートフィルムを被覆したもの、アルミニウムにポリプロピレンを被覆したものなどがある。

本発明の光重合可能な組成物は金属、ガラスおよびプラスチックの表面にローラー方式および

- 37 -

スプレー方式で塗装または印刷するための塗料として用いることができる。またガラス、ポリエステルフィルムおよびビニルポリマーフィルム、重合体被覆セロファン、例えば使い捨てのコップやびんに用いた処理または未処理ポリエチレン、処理及び未処理ポリプロピレン等には、着色塗装方式を使用してもよい。塗装してもよいような金属の例にも、サイジングを施したまたは施さないポリキも含まれる。

本発明の光重合可能な組成物から調製される光重合性の感光性画像形成材料は、本発明の組成物からなる層を感光性層としてシート状またはプレート状の支持体の表面上に有する材料である。

本発明の組成物を用いた感光性画像形成材料のひとつの形態として、支持体の表面に本発明の組成物の層を設け、さらにその上に透明なプラスチックフィルムを設けた構成のものがある。この構成の材料においては、後述する画像露光の直前に透明プラスチックフィルムを剝離して用いることができるし、また透明プラスチックフィルムを

- 58 -

剝離現像により除去する。感光性画像複製材料中に用いる場合には、光重合可能な組成物の溶媒除去（乾燥）後の厚さは、約0.5μmから約150μmまで、好ましくは約2μmから約100μmまでの範囲である。たわみ性は層の厚さが厚くなればなるほど減少し、耐摩耗性は、層の厚さが薄ければ薄いほど減少する。

印刷インク、塗料組成物および接着剤として使用する場合、本発明の組成物は揮発性溶剤なしで使用することができる。その場合には公知の含油樹脂性および溶剤型のインク又は塗料よりすぐれた長所を幾つか持つている。

本発明の光重合性組成物は、波長約200nmから波長約550nmまでの輻射線に対して特に高い感度を示すことという特長を有し、従つて従来の光重合性組成物に対して用いられていた高圧水銀灯、超高圧水銀灯、高圧キセノン水銀灯、高圧キセノン灯、ハロゲンランプ、発光灯などのほか、波長488nmおよび514.5nmのアルゴンレーザー光線を使用することができること

- 60 -

存在させたまま透明プラスチックフィルムを通して、あるいは支持体が透明な場合には支持体を通して、画像露光し、しかる後に透明プラスチックフィルムを剝離することにより露光されて重合し硬化した部分の層を支持体の上に残留させ、露光されずに硬化されなかつた部分の層を透明プラスチックフィルムの上に残留させる（あるいは、露光されて重合し硬化した部分の層を透明プラスチックフィルムの上に残留させ、露光されずに硬化されなかつた部分の層を支持体上に残留させる。）、いわゆる剝離現像型の感光材料として特に有利に用いることができる。

本発明の組成物を用いた感光性画像形成材料は、光照射された部分における付加重合反応が所望の厚さに達して完了するまで、その光重合性組成物の層の特定の部分を光に曝露することにより画像露光が完了する。次に組成物の層の露光しなかつた部分を、例えば重合体を溶解せずにエチレン性化合物（モノマーまたはオリゴマー）のみを溶解するような溶媒を使用すること、またはいわゆる

- 59 -

は従来の光重合性組成物より優れた特性を有し、特にアルゴンレーザー光線を用いて走査露光をすることができるのでその応用分野は著しく広範であり、電子工業におけるプリント配線板作成、平版、凹版又は凸版印刷版の作成、画像の複製など種々の分野における感光材料に用いるので、本発明はきわめて有用な発明である。

以下、本発明の実施例及びそれに対する比較例に基づいて本発明を具体的かつ詳細に説明する。
実施例1～32および比較例1～22

(1) 感光材料の調製

光重合性組成物（溶液）の成分

ペンタエリトリートトリメタアク

リレート（エチレン性化合物） 10g

光重合開始剤（第2表に記載の化合物）

0.2g

成分(a) }
成分(b) } (註1に記載した重量)

バインダー（註2に記載したポリマー）9g

1,2-ジクロロエタン（溶剤）40g

- 61 -

(註1) 光重合開始剤は、成分(a)と成分(b)を組合せた場合には両成分を0.1mlずつ(あわせて0.2g)用い、いずれか一方の成分のみの場合には、成分(a)又は成分(b)を単独で0.2g用いた。第2表から第4表において「—」は用いなかつたことを示す。

(註2) 塩素化ポリエチレン：40重量%トルエン溶液の25℃における粘度が約90cPsで、塩素含有率が約69重量%の高分子物質。

ポリメチルメタクリレート：メチルエチルケトン溶液の30℃における極限粘度
 30℃
 [η]メチルエチルケトン 0.282の高分子物質。

上記の成分を容器に入れて約3時間攪拌して固形分を溶解させ、均質な溶液にしたのち、得られた溶液を表面を常法により砂目立てし、陽極酸化した厚さ0.24mmのアルミニウム板上に塗布し、温度80℃で10分乾燥させて感光材料を得た。乾燥後の光重合性組成物の層(感光層)の厚さは約10μmであつた。

- 62 -

いで、ポリエチレンフィルムを取り去り、感光層を1,1,1-トリクロロエタンで30秒処理することにより、未露光の未重合部分を溶解除去し、露光された重合部分をアルミニウム板上に残留させ画像を形成させた。このようにして画像が形成される最も小さい走査光量を以つて感光材料の感度とした。小さい走査光量で画像が形成されるほど感光材料の感度は高いことを意味する。

上述のごとく実施して得られた結果を、バインダーおよび光重合開始剤とともに第2表から第4表に記載する。成分(a)および成分(b)は前述の例示化合物名に付した化合物番号で記載してある。

(2) 感光材料の感度の測定

(2.1) (1)で得た感光材料の感光層の上に厚さ10μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィルムを重ね、その上に光学濃度段差0.15の光学楔(光学濃度段数は0~15段で、最小光学濃度は0.10、最大光学濃度は2.30である。)を置き、光源(超高压水銀灯、出力2kW)から50cmの距離をおいて30秒画像露光したのち、感光層を1,1,1-トリクロロエタンで30秒処理して現像した。現出した画像に対応する光学楔の最高段数を感光材料の感度とする。段数が高いほど(数値が大きいほど)感度が高いことを意味する。

(2.2) (1)で得た感光材料の感光層の上に透明ポリエチレンテレフタレートフィルムをラミネートし、波長488nmと514.5nmの可視光を放出するアルゴンレーザー光ビーム(ビーム径は感光層の表面で100μm)を感光層の表面での光量を500mW、100mW、50mW、30mWに変化させ、4.3m/秒で走査し、つ

- 63 -

(2 . /) の方法で実施した実施例

実施例	バ イ ン ダ ー	光重合開始剤		感 度 (段)
		成 分 (a)	成 分 (b)	
1	(実施例 / ~ / 6)	a - 1	b - 2	12
2	塩素化ポリエチレン	a - 2	b - 2	13
3		a - 3	b - 2	13
4		a - 4	b - 2	13
5		a - 5	b - 2	12
6		a - 6	b - 2	13
7		a - 7	b - 2	13
8		a - 8	b - 2	12
9		a - 3	b - 1	11
10		a - 3	b - 3	11
11		a - 4	b - 6	11
12		a - 4	b - 9	10
13		a - 5	b - 1	11
14		a - 2	b - 9	10
15		a - 2	b - 10	12
16		a - 7	b - 1	11
17	(実施例 / 7 ~ 24)	a - 1	b - 2	11
18	ポリメチルメタクリレート	a - 2	b - 2	12
19		a - 3	b - 2	11
20		a - 4	b - 2	12
21		a - 5	b - 2	10
22		a - 6	b - 2	10
23		a - 7	b - 2	11
24		a - 8	b - 2	10

- 6 5 -

(2 . /) の方法で実施した比較例

比較例	バ イ ン ダ ー	光重合開始剤		感 度 (段)
		成 分 (a)	成 分 (b)	
1	(比較例 / ~ / 6)	a - 1	—	0
2	塩素化ポリエチレン	a - 2	—	1.5
3		a - 3	—	0
4		a - 4	—	0
5		a - 5	—	0
6		a - 6	—	0
7		a - 7	—	0
8		a - 8	—	0
9		—	b - 1	0
10		—	b - 2	0
11		—	b - 3	0
12		—	b - 5	0
13		—	b - 6	0
14		—	b - 9	0
15		—	b - 10	0
16		—	b - 11	0

- 6 7 -

- 6 8 -

- 6 6 -

第 4 表

(2.2)の方法で実施した実施例および比較例

番 号	バ イ ン ダ ー	光 重 合 開 始 剤		感 度 アルゴンレーザーの 走査光量(mW*)
		成 分 (a)	成 分 (b)	
25	(実施例25~32)	a-1	b-2	100
26	塩素化ポリエチレン	a-2	b-2	50
27		a-3	b-2	30
28		a-4	b-2	50
29		a-5	b-2	50
30		a-6	b-2	100
31		a-7	b-2	100
32		a-8	b-2	50
17	(比較例7~22)	a-1	—	500より大
18	塩素化ポリエチレン	a-3	—	500より大
19		a-6	—	500より大
20		—	b-2	500より大
21		—	b-3	500より大
22		—	b-6	500より大

* 感光層の表面におけるビーム径/00μm当りのmW数を意味する。

- 69 -

第2表から第4表までの結果から比較例と比べて、本発明の光重合性組成物を使用した感光材料は超高圧水銀灯、アルゴンレーザー光いずれに対しても画像形成のために必要な実用に供しうる高感度を有することが明らかである。

なお、実施例に示したバインダーとして塩素化ポリエチレンを含む光重合性組成物を用いた感光材料の場合、感光材料を調製する際にポリエチレンテレフタレートフィルムを感光層に強く圧接して積層体としておくと、いずれの感光材料も画像のできる露光量又は走査光量で画像露光した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剝離することにより、未露光部分の感光層がポリエチレンテレフタレートフィルムとともに除去され、露光部分の重合して硬化した感光層がアルミニウム板の上に残留して画像が形成された。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 深 沢 敏 男

(他ノ名)

- 7 / -

- 7 0 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☒ ~~BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING~~
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINE(S) OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.